

L14 ANSWER 21 OF 31 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 AN 113:99610 CA
 ED Entered STN: 16 Sep 1990
 TI Printing inks for plastic films
 IN Ayukawa, Jiro; Kono, Hiroki; Kato, Shunichi
 PA Toyo Ink Mfg. Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C09D011-10
 CC 42-12 (Coatings, Inks, and Related Products)
 Section cross-reference(s): 35

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 02064174	A2	19900305	JP 1988-215687	19880830
	JP 07113100	B4	19951206		
PRAI	JP 1988-215687		19880830		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 02064174	ICM	C09D011-10

AB Title inks, storage-stable and useful on plastic films for laminates and retortable food containers, contain polyurethanes obtained from **dimer** diols and/or amide linkage-free polymerized fatty acid polyester polyols and optionally other polyols, diisocyanates, and optionally chain extenders and chain terminators. A polyester polyol (mol. weight 2000) from Versadyme 216 (polymerized fatty acids) and 1,4-butanediol was treated with IPDI at 100° to give an isocyanate-terminated urethane prepolymer which was heated with isophoronediamine, Bu2NH, MEK, and iso-PrOH at 50° to give a polyurethane (I) solution (30% solids, viscosity 400 cP at 25°). A white ink containing TiO2, I, toluene, and iso-PrOH was storage-stable and showed good adhesion to a corona discharge-treated polypropylene, nylon, or PET film without blocking.

ST printing ink polyurethane plastic; polyurethane ink retort resistance; fatty acid polymer polyurethane ink; food container plastic ink; laminate ink retort resistance; storage stability ink polyurethane; polypropene film ink polyurethane; nylon film ink polyurethane; PET film ink polyurethane

IT Urethane polymers, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (inks containing, for plastic films, retort-resistant)

IT Fatty acids, polymers
 RL: USES (Uses)
 (C18-unsatd., **dimers** and trimers, polymers, with diamines, diisocyanates, and diols, inks containing, for plastic films, retort-resistant)

IT Inks
 (printing, polyurethane-containing, for plastic films, retort-resistant)

IT 123-99-9D, Nonanedioic acid, polymers with isocyanates, polyols, and diamines 124-04-9D, Hexanedioic acid, polymers with diols, diamines, and diisocyanates 629-11-8D, 1,6-Hexanediol, polymers with adipic acid, diamines, diols, and diisocyanates 2855-13-2D, polymers with diisocyanates and polyols 4098-71-9D, polymers with diamines and polyols 7313-30-6D, polymers with diamines, diols, and diisocyanates 25248-42-4D, Poly[oxy(1-oxo-1,6-hexanediyl)], diol derivs., polymers with isocyanates, diamines, and polyols 38661-72-2D, polymers with diamines, diols, and diisocyanates 39340-26-6D, DDI 1410, polymers with diamines and diols **129021-52-9**
 RL: USES (Uses)
 (inks containing, for plastic films, retort-resistant)

IT 110-63-4D, 1,4-Butanediol, polymers with IPDI, diamines, and diols
RL: USES (Uses)
(inks containing, for plastics, retort-resistant)

⑫ 公開特許公報(A) 平2-64174

⑤ Int. Cl.⁹
C 09 D 11/10識別記号
PTU庁内整理番号
7038-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)3月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 プラスチック用印刷インキ組成物

⑯ 特 願 昭63-215687

⑰ 出 願 昭63(1988)8月30日

⑱ 発 明 者 鮎 川 二 朗 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
 ⑲ 発 明 者 河 野 博 樹 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
 ⑳ 発 明 者 加 藤 俊 一 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
 ㉑ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

明 細 書

1. 発明の名称

プラスチック用印刷インキ組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) ダイマージオールおよび(または)(B)アミド結合を有さない重合脂肪酸ポリエステルポリオール、必要に応じて(C)上記(A)および(B)以外のポリオール、(D)有機ジイソシアネート、および必要に応じて(E)鎖伸長剤および(または)(F)末端停止剤を反応させて得られるポリウレタン樹脂を主バインダーとして含んでなるプラスチック用印刷インキ組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、一液型で用いても、プラスチック類、とりわけ、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロンなどのプラスチックフィルムに対してすぐれた接着性、印刷適性、ラミネート加工適性、およびボイル・レトリート耐性を有する印刷インキ組成物に関する。

る。

(従来の技術)

プラスチック類、とりわけ、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロンなどのプラスチックフィルムに用いられる印刷インキ組成物としては、有機溶剤に可溶な線状ポリウレタン樹脂を主バインダーとする一液型のものと、有機溶剤に可溶な線状ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物との混合物を主バインダーとする二液型のものとが用いられ、被印刷体の種類や用途により使い分けられている。

これらのうち、一液型の印刷インキ組成物では、プラスチック類への接着性やプラスチックフィルムに対するラミネート適性などはよいものの、ボイル殺菌やレトリート殺菌される用途など高耐性を要求される用途には十分対応できないという欠点があった。

また、二液型のものでは、高耐性を要求される用途にも十分対応できるものの、貯蔵安定性の面から、使用直前に、線状ポリウレタン樹脂を含む成分にポリイソシアネート化合物を加え混合しなければならず作業が煩雑である、残肉安定性に欠け残肉の再使用が困難であるなどの欠点があった。

これらの欠点を改良するものとして、特開昭57-149323号公報により、重合脂肪酸、有機ジアミンおよび多価アルコールから得られたアミド結合およびエステル結合を有するポリオールと有機ジイソシアネートとから形成されたポリウレタン樹脂からなる印刷インキ用バインダーが提案された。このような印刷インキ用バインダーを一液型として用いると、印刷インキの残肉安定性、プラスチックフィルムへの接着性、耐ブロッキング性、およびラミネートインキとして用いた場合のラミネート強度は改良されるものの、まだまだ不十分であり、また、ラミネートインキとして用いた場合のボイル耐性やレトルト耐性に劣るという欠点があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、一液型で用いても、プラスチック類、とりわけ、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロンなどのプラスチックフィルムに対してすぐれた密着性、印刷適性、ラミネート加工適性、およびボイル・レトルト耐性を有する印刷インキ組成物を提供するものである。

(発明の構成)

種々のものが市販されており、代表的なものとしては、 C_{10} モノカルボン酸0～5重量%、 C_{10} ダイマー酸70～98重量%、および C_{10} トリマー酸0～30重量%からなるものがある。重合脂肪酸以外のポリカルボン酸またはこれらの無水物としては、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、シロウ酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのジカルボン酸類あるいはこれらの無水物、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3官能以上のポリカルボン酸類あるいはこれらの無水物である。得られるポリウレタン樹脂の溶解性の面からは、重合脂肪酸以外のポリカルボン酸またはこれらの無水物を用いることが好ましい。ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、1,4-ブチレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ダイマージオールなどの飽和また

(課題を解決するための手段)

本発明は、(A)ダイマージオールおよび(または)(B)アミド結合を有さない重合脂肪酸ポリエステルポリオール、必要に応じて(C)上記(A)および(B)以外のポリオール、(D)有機ジイソシアネート、および必要に応じて(E)鎖伸長剤および(または)(F)末端停止剤を反応させて得られるポリウレタン樹脂を主バインダーとして含んでなるプラスチック用印刷インキ組成物である。

本発明において、(A)ダイマージオールとは、重合脂肪酸を還元させて得られるジオールを主成分とするものをさす。また、(B)アミド結合を有さない重合脂肪酸系ポリエステルポリオールとは、重合脂肪酸、必要に応じて重合脂肪酸以外のポリカルボン酸またはこれらの無水物、ジオール、必要に応じてジオール以外のポリオールを反応させて得られるものである。重合脂肪酸としては、オレイン酸、リノール酸などのような C_{18} の不飽和脂肪酸、乾性油脂脂肪酸または半乾性油脂脂肪酸、およびこれらの脂肪酸の低級モノアルコールエステルを触媒の存在下または不存在下に二分子重合させたものがあげられ、

は不飽和の低分子ジオール類、あるいはこれらの低分子ジオールと上記ジカルボン酸またはこれらの無水物との反応によって得られるジオールである。ジオール以外のポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの3官能以上のポリオール類、あるいはこれらとジカルボン酸またはその無水物との反応で得られるポリオール、ジオールと3官能以上のポリカルボン酸またはその無水物との反応で得られるポリオールなどである。得られる印刷インキ皮膜の硬度や耐溶剤性の面からは、ジオール以外のポリオールを用いることが好ましい。

本発明において、(C)上記(A)および(B)以外のポリオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、1,4-ブチレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの飽和または不飽和の

低分子ジオール類；あるいは、これらの低分子ジオール類、必要に応じて、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの3官能以上のポリオール類、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、こはく酸、しょう酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのジカルボン酸類あるいはこれらの無水物、および必要に応じて、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3官能以上のポリカルボン酸類あるいはこれらの無水物を脱水縮合または重合させて得られるポリエステルポリオール類；環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類；ポリブタジエングリコール類；ビスフェノールAに酸化エチレンまたは酸化プロピレンを付加させて得られるグリコール類など、ポリウレタン樹脂の製造に通常用いられる高分子ポリオール類を例示することができる。(A)および(または)(B)として、(A)および(または)平均分子量が1000未満の(B)

のみを用いる場合には、顔料の分散安定性、ラミネートインキとして用いたときの耐油性の面から、

(C)として平均分子量1000以上の高分子ポリオール類を主成分とするもの、とりわけ、ポリカプロラクトンポリオールまたはポリプロピレンアジベートを主成分とするものを用いることが好ましい。また、平均分子量1000以上の高分子ポリオールは、(A)および(または)平均分子量1000未満の(B)50重量部に対して高分子ポリオール30~100重量部の割合で用いることが好ましい。

(D)有機ジイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、あるいはこれらの混合物であり、例えば、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジリイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1,4'-ジイソシアネート、ヘキ

サメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサジイソシアネート、ジメリルジイソシアネートなどがある。

(E)鎖伸長剤としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジアミンなどの他、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミンなどの水酸基を有するアミン類も用いることができる。また、(E)末端停止剤としては、ジ-n-ブチルアミンなどのジアルキルアミンを用いることができる。

本発明において用いられるポリウレタン樹脂は、

①(A)および(または)(B)、必要に応じて(C)、および(D)をイソシアネート基が過剰となる割合で反応させ、末端イソシアネート基のプレポリマーを得、必要に応じて、得られたプレポリマーを、適当な溶剤中、すなわち、印刷インキ用の溶剤として通常用いられる、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールなどのアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；あるいはこれらの混合物の中で、(E)および(または)(F)と反応させる二段法、あるいは②(A)および(または)(B)、必要に応じて(C)、(D)、必要に応じて(E)および(または)(F)を適当な溶剤中で一度に反応させる一段法により製造される。これらの方法のなかでも、均一なポリウレタン樹脂を得るには、二段法によることが好ましい。また、ポリウレタン樹脂を二段法で製造する場合、

(E)および(または)(F)をプレポリマーに対して、プレポリマーのイソシアネート基/(E)お

よび(または)(F)のアミノ基の合計(当量比)が $1/0.90 \sim 1.30$ 、好ましくは $1.01 \sim 1.20$ の割合となるように反応させることが望ましい。イソシアネート基とアミノ基との当量比が $1/1.30$ より小さいときは、(E)および(または)(F)が未反応のまま残存し、ポリウレタン樹脂が変質したり、印刷後臭気が発生したりする場合がある。このようにして得られるポリウレタン樹脂の分子量は $5000 \sim 100000$ の範囲内とすることが好ましい。ポリウレタン樹脂の分子量が 5000 未満の場合には、得られるプラスチック用印刷インキ組成物の乾燥性、印刷皮膜の強度や耐油性などが若干低くなる傾向があり、 100000 を超える場合には、得られるプラスチック用印刷インキ組成物の粘度が高くなるとともに再溶解性が若干低くなり、印刷皮膜の光沢が若干低くなる傾向がある。

本発明のプラスチック用印刷インキ組成物には、上記ポリウレタン樹脂からなる主バインダーの他、必要に応じて、ニトロセルロース樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂などの副バインダーが

ネートインキとして用いる場合には、上記プラスチックフィルムまたはシート上に、本発明の印刷インキ組成物を印刷し、印刷されたフィルムまたはシートの印刷面に、アンカーコート剤あるいはウレタン系または変性ポリオレフィン系の接着剤を介してあるいは介さずに、他のフィルムまたはシートあるいはアルミニウム箔が貼着され、あるいはエクストルーションラミネートされ、積層体とされる。レトルト殺菌される用途では、ポリエステルフィルム/ポリプロピレンフィルム、ポリアミドフィルム/ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルムまたはアルミニウム箔/ポリプロピレンフィルムなどの構成の積層体が適し、ボイル殺菌される用途では、ポリエステルフィルム/ポリエチレンフィルム、ポリアミドフィルム/ポリエチレンフィルムなどの構成の積層体が適する。アンカーコート剤としては有機チタン系、ポリイソシアネート系、ポリエチレンジイミン系、ポリブタジエン系などがあり、エクストルーションラミネートされる樹脂としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢

酸配合される。

本発明のプラスチック用印刷インキ組成物には、上記バインダーの他、必要に応じて、顔料などの着色剤、有機溶剤、インキの流動性や皮膜状態改良のための界面活性剤、ワックスなどの添加剤が適宜配合され、グラビア印刷、フレキソ印刷などの方法でプラスチックフィルムなどのプラスチックに印刷し、乾燥される。印刷されるプラスチックとしては、セロファン、防湿セロファン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、スチレン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ポリアミドなどからなる、一軸または二軸延伸されたまたは延伸されていないフィルムまたはシート、コロナ放電処理、低温プラズマ処理などの表面処理が施されたまたは施されていないフィルムまたはシート、あるいはこれらの積層体などである。また、乾燥温度は通常 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 程度である。

本発明のプラスチック用印刷インキ組成物をラミ

ネートインキとして用いる場合には、上記プラスチックフィルムまたはシート上に、本発明の印刷インキ組成物を印刷し、印刷されたフィルムまたはシートの印刷面に、アンカーコート剤あるいはウレタン系または変性ポリオレフィン系の接着剤を介してあるいは介さずに、他のフィルムまたはシートあるいはアルミニウム箔が貼着され、あるいはエクストルーションラミネートされ、積層体とされる。レトルト殺菌される用途では、ポリエステルフィルム/ポリプロピレンフィルム、ポリアミドフィルム/ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルムまたはアルミニウム箔/ポリプロピレンフィルムなどの構成の積層体が適し、ボイル殺菌される用途では、ポリエステルフィルム/ポリエチレンフィルム、ポリアミドフィルム/ポリエチレンフィルムなどの構成の積層体が適する。アンカーコート剤としては有機チタン系、ポリイソシアネート系、ポリエチレンジイミン系、ポリブタジエン系などがあり、エクストルーションラミネートされる樹脂としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体あるいはそれらのけん化物、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリメチルペンテン-1、アイオマーなどがある。エクストルーションラミネートは $120 \sim 310^\circ\text{C}$ に加熱して溶融した上記樹脂をフィルムの印刷面上にエクストルーションコーティングし、ただちに冷却ロールなどの冷却手段で冷却することによって行なわれる。このようにして得られた積層体は、袋状など容器の形に成形され、飲食品、医薬品、医療器具などを充填し、加熱殺菌される。加熱殺菌の条件は、通常、低温ボイル殺菌の場合 85°C で30分間、高温ボイル殺菌の場合 100°C で30分間、レトルト殺菌の場合 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ で30分間、ハイレトルト殺菌の場合 $140 \sim 145^\circ\text{C}$ で10分間程度である。

(実施例)

以下、実施例により本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%とは重量%をそれぞれ表わす。

合成例1

重合脂肪酸「パーサダイム216」(ヘンケル白

水調製、商品名) および1,4-ブタンジオールから得られた平均分子量2000のポリエステルポリオール100部とイソホロンジイソシアネート18部とを、100℃で6時間反応させ、末端イソシアネートのプレポリマーを得、これにトルエン97部を加え、末端イソシアネートプレポリマーの溶剤溶液を得た。

次に、イソホロンジアミン6部、ジ-n-ブチルアミン0.5部、メチルエチルケトン97部およびイソプロピルアルコール97部を混合したものに、得られた末端イソシアネートプレポリマーの溶剤溶液215部を添加し、50℃で3時間反応させ、固形分30%、25℃における粘度400cPのポリウレタン樹脂溶液aを得た。

合成例2

下記の原料から、合成例1と同様にして、固形分30%、25℃における粘度500cPのポリウレタン樹脂溶液bを得た。

「パーサダイム216」、アジピン酸
および1,6-ヘキサジオールから得られた平均分子量2000のポリエステル

ルポリオール	100部
1,3-ビス(イソシアネートメチル)	
シクロヘキサン	18部
トルエン	97部
イソホロンジアミン	7部
ジ-n-ブチルアミン	0.6部
メチルエチルケトン	97部
イソプロピルアルコール	97部

合成例3

下記の原料から、合成例1と同様にして、固形分30%、25℃における粘度300cPのポリウレタン樹脂溶液cを得た。

「パーサダイム216」および1,4-ブタンジオールから得られた平均分子量2000のポリエステルポリオール	50部
イソホロンジイソシアネート	18部
トルエン	97部
イソホロンジアミン	6部
ジ-n-ブチルアミン	0.5部
メチルエチルケトン	97部
イソプロピルアルコール	97部

ジ-n-ブチルアミン	0.5部
メチルエチルケトン	97部
イソプロピルアルコール	97部

合成例6

平均分子量2000のポリ(1,2-プロピレンアジペート)グリコール100部、ダイマージオール「ソバモール650NS」(ヘンケル白水調製、商品名、水酸基価190KOH mg/g)62部、イソホロンジイソシアネート46部およびトルエン168部を100℃で6時間反応させ、末端イソシアネートプレポリマーの溶剤溶液を得た。

次に、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン7部、ジ-n-ブチルアミン0.5部、メチルエチルケトン168部およびイソプロピルアルコール168部を混合したものに、得られた末端イソシアネートプレポリマーの溶剤溶液376部を添加し、50℃で3時間反応させ、固形分30%、25℃における粘度150cPのポリウレタン樹脂溶液fを得た。

合成例7

下記の原料から、合成例6と同様にして、固形分30%、25℃における粘度200cPのポリウレタ

合成例4

下記の原料から、合成例1と同様にして、固形分30%、25℃における粘度300cPのポリウレタン樹脂溶液dを得た。

ポリ(1,2-プロピレンアジペート)	
グリコール(平均分子量2000)	100部
イソホロンジイソシアネート	18部
トルエン	97部
イソホロンジアミン	6部
ジ-n-ブチルアミン	0.5部
メチルエチルケトン	97部
イソプロピルアルコール	97部

合成例5

下記の原料から、合成例1と同様にして、固形分30%、25℃における粘度1300cPのポリウレタン樹脂溶液eを得た。

ポリカプロラクトングリコール (平均分子量2000)	100部
イソホロンジイソシアネート	18部
トルエン	97部
イソホロンジアミン	6部

ン樹脂溶液 g を得た。

「パーサダイム 216」、アゼライン	
酸および1,4-ブタンジオールから得ら	
れた平均分子量 2000 のポリエステ	
ルポリオール	100 部
「ソバモール 650 NS」	62 部
イソホロンジイソシアネート	46 部
トルエン	169 部
イソホロンジアミン	8 部
ジ-n-ブチルアミン	0.5 部
メチルエチルケトン	169 部
イソプロピルアルコール	169 部

合成例 8

下記の原料から、合成例 6 と同様にして、固形分 30%、25℃における粘度 400 cP のポリウレタン樹脂溶液 h を得た。

ポリカプロラクトングリコール	
(平均分子量 1500)	100 部
「ソバモール 650 NS」	50 部
ジメリルジイソシアネート	
「DDI 1410」(ヘンケル白水製、	

商品名)	181 部
トルエン	277 部
イソホロンジアミン	22 部
ジ-n-ブチルアミン	3 部
メチルエチルケトン	277 部
イソプロピルアルコール	277 部

合成例 9

重合脂肪酸「パーサダイム 216」(ヘンケル白水製、商品名) 1000 部、アゼライン酸 86 部、ヘキサメチレンジアミン 183 部およびジブチルサジラウレート 6 部を 200℃で 2 時間反応させ、130℃に冷却し、つぎに、1,6-ヘキサジオール 126 部を加え、200℃で 2 時間反応させ、さらに、200℃で 1 時間 20 mmHg の真空に保ち、アミド結合およびエステル結合を有するポリオールを得た。得られたポリオール 100 部にトルエン 117 部および酢酸エチル 68 部を加え、加熱溶解し、トリレンジイソシアネート 8 部を加え、80℃で 4 時間反応させ、さらに、イソプロピルアルコール 68 部を加えて、固形分 30%、25℃における粘度 9600 cP のポリウレタン樹脂溶液 i を得た。

実施例 1

白色印刷インキの組成

チタン白	30 部
ポリウレタン樹脂溶液 a	50 部
トルエン	10 部
イソプロピルアルコール	10 部

あい色印刷インキの組成

フタロシアニンブルー「リオノールブルー」	
(東洋インキ製造製、商品名)	10 部
ポリウレタン樹脂溶液 a	40 部
トルエン	20 部
イソプロピルアルコール	10 部

上記組成の混合物それぞれをボールミルで練肉し、白色印刷インキおよびあい色印刷インキを得。得られた印刷インキそれぞれ 100 部に対して、トルエン 35 部およびイソプロピルアルコール 15 部を加えて粘度を調整したものを、版深 35 μm のグラビア版を 2 個備えた 2 色グラビア輪転印刷機により、あい色印刷インキを第 1 ユニットで、白色印刷インキを第 2 ユニットで、厚さ 20 μm のコロナ放電処理延伸ポリプロピレンフィルム「バイレン 2161」

(東洋紡績製、商品名、以下 P P と略記する。)

および厚さ 15 μm のコロナ放電処理ナイロンフィルム「エンブレム」(ユニチカ製、商品名、以下 N Y と略記する。) および厚さ 11 μm のコロナ放電処理ポリエチレンテレフタレートフィルム「エステル E 5100」(東洋紡績製、商品名、以下 P E T と略記する。) それぞれの処理面に、印刷速度 100 m/分で印刷し、40~50℃で乾燥し、印刷フィルムを得た。

得られた印刷フィルムについて、印刷インキの接着性、耐ブロッキング性、および印刷インキ残肉の経時安定性を評価した結果を表 1 に示す。評価の方法および評価結果の表示は次のとおりである。

①印刷インキの接着性

得られた印刷フィルムのあい色印刷インキと白色印刷インキとの重ね刷り部における印刷インキの接着性を、セロハン粘着テープ剥離試験により評価した。評価結果の表示は、

5 : 剥離しなかった。

4 : 面積比で 0% を超え 20% 以下が剥離した。

3 : 面積比で 20% を超え 50% 以下が剥離した。

2 : 面積比で50%を超え70%以下が剥離した。

1 : 面積比で70%を超え100%以下が剥離した。

②耐ブロッキング性

得られた印刷フィルムのうち印刷PPを用いて、印刷面同士を重ねあわせたものおよび印刷面と非印刷面とを重ねあわせたもの、それぞれを、荷重1kg/cm²、40℃、相対湿度80%で24時間保存した後に、剥離させて、耐ブロッキング性を評価した。評価結果の表示は、

5 : ブロッキングが全く認められなかった。

4 : 剥離時、抵抗があった。

3 : 一部分に小面積のとられを生じ、印刷面の光沢が大きくなった。

2 : ブロッキングが大面積で生じた。

1 : ブロッキングが全面で生じた。

③印刷インキ残肉の経時安定性

印刷インキ残肉を室温で1週間保存し、印刷インキ残肉の流動性および状態の変化を評価した。評価結果の表示は、

○ : 全く変化しなかった。

シアネート硬化剤3部を加え、比較例1と同様に、さらにトルエン35部およびイソプロピルアルコール15部を加え、粘度を調整し、印刷し、印刷フィルムを得、印刷インキの接着性、耐ブロッキング性、および印刷インキ残肉の経時安定性を評価した結果を表1に示す。

表1

例		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
接 着 性	PP	5	5	5	5	5	5	3	3	2	5
	NY	5	5	5	5	5	5	4	4	3	5
	PET	5	5	5	5	5	5	3	3	3	5
耐ブロッキング性		5	5	5	5	5	5	4	5	5	4
印刷インキ 残肉の 経時安定性		○	○	○	○	○	○	△	△	△	×

実施例7～12および比較例5～7

実施例7では実施例1において、実施例8では実施例2において、実施例9では実施例3において、実施例10では実施例4において、実施例11では

△ : 若干の粘度上昇を認めたが、実用上の問題はなかった。

× : 増粘著しく、一部または全部がゲル化し、または、色相の変化が著しかった。

実施例2～6および比較例1～3

ポリウレタン樹脂溶液aの代わりに、それぞれポリウレタン樹脂溶液b(実施例2)、ポリウレタン樹脂溶液c(実施例3)、ポリウレタン樹脂溶液f(実施例4)、ポリウレタン樹脂溶液g(実施例5)、ポリウレタン樹脂溶液h(実施例6)、ポリウレタン樹脂溶液i(比較例1)、ポリウレタン樹脂溶液d(比較例2)、ポリウレタン樹脂溶液e(比較例3)を用いた以外は実施例1と同様にして、印刷フィルムを得、印刷インキの接着性、耐ブロッキング性、および印刷インキ残肉の経時安定性を評価した結果を表1に示す。

比較例4

比較例3において得られた白色印刷インキおよびあい色印刷インキそれぞれ100部に、トリメチロールプロパン1モルに対してイソホロンジイソシアネート3モルの割合で反応させて得られるトリイソ

実施例5において、実施例12では実施例6において、比較例5では比較例1において、比較例6では比較例2において、比較例7では比較例3において、それぞれ得られた印刷フィルムそれぞれの印刷面に、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤(AC剤)「EL-420」(東洋モートン製、商品名)またはポリイソシアネート系アンカーコート剤(AC剤)「EL-443AおよびB」(東洋モートン製、商品名)を塗布し、塗布面上に低密度ポリエチレン「ユカロンLK-30」(三菱油化製、商品名)をエクストルーションラミネートして積層体を得た。得られた積層体それぞれについて、あい色印刷インキと白色印刷インキとの重ね刷り部のラミネート強度を測定するとともに、「EL-443AおよびB」を用いて得た積層体それぞれを、低密度ポリエチレン面を内側にして、130℃、荷重2kg/cm²で1秒間ヒートシールして製袋し、得られた袋体に内容物として水または食酢/サラダ油/トマトケチャップ=1/1/1(重量比)のスープを充填し、内容物が水の場合には100℃で30分間、内容物がスープの場合には85℃で30分間それぞれ煮沸処理

し、処理後の外観を評価した。評価は試験サンプル数各5袋で行なった。ラミネート強度の測定結果および煮沸試験後の外観の評価結果を表2に示す。

なお、煮沸試験後の外観の評価結果の表示は、

○：5袋すべてに異常がなかった。

△：2～3袋の一部分にデラミネートまたはブリストーが発生した。

×：5袋すべてにデラミネートまたはブリストーが発生した。

(以下、余白)

表2

例	ラミネート強度/ε/15mm						煮沸試験後の外観					
	AC 420			AC 443A+B			内容物 水			内容物 スープ		
	PP	PET	NY	PP	PET	NY	PP	PET	NY	PP	PET	NY
	140	420	350	150	300	250	○	○	○	○	○	○
7	150	300	300	180	270	300	○	○	○	○	○	○
8	150	350	280	170	300	300	○	○	○	○	○	○
9	140	350	300	200	250	290	○	○	○	○	○	○
10	170	300	300	190	300	310	○	○	○	○	○	○
11	150	280	350	180	280	290	○	○	○	○	○	○
12	90	120	100	90	110	90	×	×	×	×	×	×
5	70	90	100	70	90	80	×	×	×	×	×	×
6	50	50	60	60	50	60	×	×	×	×	×	×
7												

実施例13～18および比較例8～10

実施例13では実施例1において、実施例11では実施例2において、実施例12では実施例3において、実施例13では実施例4において、実施例14では実施例5において、実施例15では実施例6において、実施例16では実施例7において、実施例17では実施例8において、実施例18では実施例9において、比較例8では比較例1において、比較例9では比較例2において、比較例10では比較例3においてそれぞれ得られた印刷フィルムのうち、印刷NYおよび印刷PETそれぞれの印刷面に、ポリウレタン系ドライラミネート用接着剤「AD900およびRT-5」（東洋モートン製、商品名、固形分25%）を版深60μmのグラビア版を用いて塗布し乾燥した後、塗布面に厚さ60μmのポリプロピレンフィルム「トレファン3701」（東レ製、商品名）をドライラミネートし、積層体を得た。得られた積層体のラミネート強度を測定し、レトルト耐性を評価した。測定結果および評価結果を表3に示す。

なお、ラミネート強度の単位は表2の場合と同様

である。また、レトルト耐性は、得られた積層体を「トレファン3701」面を内側としてヒートシールして袋体を作り、得られた袋体に内容物として食酢/サラダ油/トマトケチャップ=1/1/1（重量比）のスープを充填し、115℃で30分間煮沸処理した後の外観で評価した。評価は、試験サンプル数各5袋で行なった。評価結果の表示は表2の場合と同様である。

表3

例		ラミネート強度		レトルト耐性	
		NY	PET	NY	PET
実施例	13	610	520	○	○
	14	630	560	○	○
	15	640	500	○	○
	16	600	580	○	○
	17	630	560	○	○
	18	590	510	○	○
比較例	8	450	420	×	×
	9	100	80	×	×
	10	80	70	×	×

(発明の効果)

本発明により、一液型で用いても、プラスチック類、とりわけ、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロンなどのプラスチックフィルムに対してすぐれた密着性、印刷適性、ラミネート加工適性、およびボイル・レトルト耐性を有する印刷インキ組成物が得られるようになった。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社